

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 943 599 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

22.09.1999 Patentblatt 1999/38

(51) Int. Cl.⁶: **C07C 43/196**, C10M 105/18,

A61K 7/46

(21) Anmeldenummer: 99104820.8

(22) Anmeldetag: 11.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten: AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 20.03.1998 DE 19812245

(71) Anmelder: Clariant GmbH 65929 Frankfurt am Main (DE) (72) Erfinder:

Wagner, Adalbert Dr.
 86456 Gablingen-Lützelburg (DE)

Ebmeyer, Frank Dr.
 21339 Lüneburg (DE)

 Stuhlmüller, Georg 86456 Gablingen (DE)

 Simon, Maximilian Prof. Dr.-Ing. 82140 Olching (DE)

 Vojacek, Herbert Prof. Dr.-Ing 83703 Gmund (DE)

(54) Neue Terpenether und deren Anwendungen

(57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Terpenether der allgemeinen Formel (I)

worin die Substituenten die in der Beschreibung definierte Bedeutung haben, auf ein Verfahren zur Herstellung und auf deren Anwendung.

Die neuen Terpenether eignen sich als Traktionsflüssigkeiten, als Duftstoffe, als Lösemittel sowie als reaktive Zwischenstoffe.

EP 0 943 599 A

Beschreibung

20

25

30

35

45

50

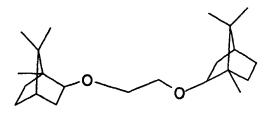
55

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf neue Terpenether, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung u.a. als Traktionsfluide oder auf dem Gebiet der Riechstoffe und Lösungsmittel.

- [0002] In geschmierten Traktionsgetrieben werden spezielle Kraftübertragungsfluide benötigt, die durch Reibung das Drehmoment des Antriebteils auf das Abtriebteil übertragen. Der Schmierfilm in der Berührungszone zwischen den beiden Wälzkörpern wird durch die übertragenen Reibkräfte auf Scherung beansprucht.
 [0003] Das Anforderungsprofil für Traktionsfluide umfaßt u.a.
- 10 gutes Tieftemperaturfließverhalten und ausreichende Viskosität bei Betriebstemperatur
 - ausreichend hohes Reibzahlniveau über den Betriebstemperaturbereich
 - geringe Verdampfungsverluste.

[0004] In EP-A-082 967 werden organische Verbindungen für die Verwendung als Flüssigkeit für Reibkraftübertragung beschrieben. In DE-A-3 321 773 und DE-A-3 337 503 sind cyclische Kohlenwasserstoffe zur Verwendung als Fluid für Zugantriebseinrichtungen beschrieben. DE 1 644 926 beschreibt kondensierte gesättigte Kohlenwasserstoffe als Mitziehflüssigkeit. Ferner sind in EP-A-319 580 Kohlenwasserstoffdiester zur Verwendung als Traktionsfluide aufgeführt. In DE-A-3 327 014 sind Terpenether beschrieben.

[0005] Unter anderem wird in DE-A-3 327 014 Beispiel 6 beschrieben (hier in Folge Vergleichsbeispiel 1 genannt).



Vergleichsbeispiel 1

[0006] Vergleichsbeispiel 1 neigt bei längerem Stehen zur Kristallisation, weist einen Schmelzpunkt von 72 bis 75°C auf und erfüllt somit nicht die Anforderungen an gutes Tieftemperaturverhalten. Bei Verwendung als Traktionsfluid müssen die Erstarrungspunkte deutlich unter -20 °C liegen.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit, neue Verbindungen mit besserem Tieftemperaturverhalten zur Verfügung zu stellen.

[0008] Überraschenderweise wurde gefunden, daß bestimmte Terpenether trotz höherer Molekulargewichte dennoch deutlich erniedrigte Erstarrungspunkte aufweisen und somit das Kriterium Tieftemperaturfließfähigkeit erfüllen.

[0009] Gegenstand der Erfindung sind somit neue Terpenether der allgemeinen Formel I

worin

m eine Zahl von 2 bis 5 darstellt.

A eine verzweigte oder unverzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 5 C-Atomen ist,

R Wasserstoff,

EP 0 943 599 A1

 C_1 - C_4 -Alkyl, das gegebenenfalls durch C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_7 - C_{12} -Bicycloalkyl oder durch C_8 - C_{11} -Tricycloalkyl substituiert ist, wobei der Cycloalkylrest oder der Tricycloalkylrest einen Substituenten - CH_2 -O- R^1 tragen kann, oder wobei der Cycloalkylrest durch einen Rest -O- R^1 substituiert sein kann,

C5-C12-Cycloalkyl, welches durch einen Rest -O-R1 substituiert sein kann,

C7-C12- Bicycloalkyl, oder

C8-C12-Tricycloalkyl bedeutet,

wobei

5

10

20

30

35

45

50

R1 für Wasserstoff,

C1-C18-Alkyl,

C5-C12-Cycloalkyl,

C7-C12-Bicycloalkyl, oder für

cycloalkyl-, bicycloalkyl- oder tricycloalkylsubstituiertes C₁-C₆-Alkyl steht.

[0010] Ebenso überraschend ist festgestellt worden, daß diese neuen Terpenether mindestens gleich hohes Reibzahlniveau, teilweise sogar höheres Reibzahlniveau aufweisen, als Vergleichsbeispiel 1. Dies widerspricht allen Erwartungen aufgrund systematischer Reibungsmessungen mit Modellsubstanzen (Lit.: Dokumentation des BMFT: Tribologie Bd.2, Hrsg. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1982, S.281-313). Danach wäre mit zunehmender Kettenlänge der Etherbrücke zwischen den Isobornylresten aufgrund der damit verbundenen Abnahme der sterischen Hinderung mit einer Abnahme des Reibungszahlniveaus bei elastohydrodynamischen Betriebsbedingungen zu rechnen.

[0011] Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher A eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit 2 - 5 Kohlenstoffatomen bedeutet, m 2 oder 3 ist, und R die Bedeutung eines der nachstehend genannten Reste hat: Wasserstoff, Alkyl mit 3 - 5 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 - 12 C-Atomen, Bicycloalkyl mit 7 - 12 C-Atomen, Tricycloalkyl mit 8 - 12 C-Atomen.

[0012] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin m 2 oder 3 ist, R Wasserstoff oder C₇-C₁₂-Bicycloalkyl bedeutet.

[0013] Bei den Terpenethern gemäß der Erfindung - nach IUPAC-Nomenklatur 1,7,7-Trimethyl-bicyclo-[2.2.1]-hept-2-yl-ethern (= Isobornylethern) kann der 1,7,7-Trimethyl-bicyclo-[2.2.1]-hept-2-yl-Rest in der d-, l- oder vorzugsweise als Racemat und der Rest

$$O \left[A O\right]_{m}^{R}$$

in der Exo- und/oder Endoform vorliegen.

0 [0014] Die neuen Verbindungen sind nach an sich bekannten Methoden herstellbar.

[0015] Die bevorzugte Verfahrensweise zur Herstellung der neuen Ether geht von Camphen aus, das mit den Alkoholen der allgemeinen Formel

$$A = A = A = A$$

wobei R die obengenannte Bedeutung hat, umgesetzt wird. Bei der in Gegenwart saurer Katalysatoren gemäß der Gleichung:

$$+$$
 $+$ A R \rightarrow Formel I

ablaufenden Reaktion findet intermediär eine Wagner-Meerwein-Umlagerung des Camphens in eine Camphenzwischenstufe statt.

[0016] Die Synthese wird bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur (20 °C) und 160 °C, vorzugsweise bei 50 bis 140 °C und insbesondere bei 70 bis 120 °C durchgeführt. Man kann die Reaktionspartner je nach gewünschtem Produkt in äquimolaren Mengen einsetzen oder auch mit einem Überschuß des einen oder anderen Partners arbeiten. Zur Synthese von Diisobornylethern erwies sich ein Überschuß an Camphen als vorteilhaft.

[0017] Als Katalysatoren dienen Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure, Chlorsulfonsäure usw., starke organische Säuren wie p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Kampfer-10-sulfonsäure, saure lonenaustauscher oder Friedel-Crafts-Katalysatoren wie Bortrifluorid und dessen Additionsprodukte (z.B. Etherate, Eisessigkomplex), Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, PdCl₂, Pd(OAc)₂, SbCl₃, SbCl₅, YtCl₃, LaCl₃, Zeolithe und andere, in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 6 und insbesondere 1 bis 4 Gew.-% bezogen auf eingesetztes Camphen.

[0018] Die Umsetzung kann in Gegenwart oder in Abwesenheit von inerten Lösemitteln vorgenommen werden. Geeignete Lösemittel sind z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Benzinfraktionen, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Chlorbenzol, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Cyclooctan oder Ether wie Dioxan, Dibutylether oder Ethylenglykoldimethylether. Besonders empfehlenswert ist die Arbeitsweise ohne Lösemittelzugabe.

[0019] Bei der Umsetzung können im allgemeinen alle Reaktionspartner in ihrer gesamten Menge inklusive Katalysator vorgelegt werden. In manchen Fällen läuft die Reaktion leicht exotherm ab, so daß es hier vorteilhafter ist, den Katalysator und den Alkohol vorzulegen und bei der gewünschten Temperatur das Camphen zuzugeben.

[0020] Als Beispiele für Alkohole, die mit Camphen umgesetzt werden, sind besonders bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol.

[0021] Die Reinigung der Reaktionsprodukte erfolgt im allgemeinen nach der Entfernung des Katalysators (z.B. Wasserwäsche oder Neutralisation mittels Basen oder einfache Filtration) durch Destillation, für manche Anwendungszwecke ist jedoch eine Destillation nicht erforderlich. Eine weitere Reinigungsmöglichkeit besteht in der Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln.

[0022] Die bevorzugten Reaktionsprodukte stellen niedrigviskose bis hochviskose Flüssigkeiten dar, sie sind farblos bis schwach gelb gefärbt.

[0023] Die neuen Verbindungen zeichnen sich, wie schon erwähnt, überraschend dadurch aus, daß sie im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 1 (Bsp. 6 aus DE-A-332 701 A 1) bis -30 °C nicht erstarren. Bei ihrer Verwendung als Traktionsfluide können die beschriebenen Verbindungen alleine oder als Gemische mit anderen Stoffen eingesetzt werden, wobei der Hauptanteil dieser Gemische aus einer oder mehreren der hier beschriebenen Verbindungen besteht.

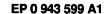
[0024] Die neuen Verbindungen weisen z.T. ausgeprägten Riechstoffcharakter auf und sind daher für sich alleine als Duftstoffe oder auch in Duftstoffkombination, also in Gemischen mit synthetischen und natürlichen Ölen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Estern einsetzbar, sie eignen sich ferner zur Parfümierung von Seifen, Detergentien, Pudern, Badeölen, Haarpflegemitteln, Cremes sowie weiteren bekannten, Duftstoff enthaltenden Zubereitungen. Ein größerer Teil der neuen Terpenether ist aufgrund seiner Konsistenz als Fixateur für Riechstoffe von Interesse, die dafür geeigneten Verbindungen haben als viskose Flüssigkeiten die Eigenschaft, die Flüchtigkeit von Riechstoffen stark herabzusetzen. Weiterhin lassen sich manche der Produkte als Lösemittel z.B. für Harze und Lacke, verwenden.

[0025] Schließlich sind solche Vertreter der neuen Ether, die freie Hydroxylgruppe aufweisen, als reaktive Zwischenprodukte, z.B. für die Synthese von Pflanzenschutz-, Schädlingsbekämpfungs- und Arzneimitteln, geeignet.

[0026] In Tabelle 1 sind die zur Erläuterung der Erfindung nach der unten aufgeführten allgemeinen Vorschrift hergestellten Verbindungen zusammengefaßt.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Terpenethern.

[0027] Zu 1 Mol des entsprechenden trockenen Alkohols gibt man Katalysator zu und erwärmt die Mischung auf 80 °C bis die Suspension rührbar wird und tropft nun geschmolzenes technisches Camphen zu. Anschließend rührt man 24 h bei 80 °C. Danach gibt man zur Zersetzung des Katalysators bei 80 °C Wasser zu, rührt 30 Min. und trennt danach





die wäßrige Phase ab. Dieser Vorgang wird noch einmal wiederholt. Das nicht umgesetzte Camphen wird mittels Wasserdampfdestillation entfernt. Das Ölbad wird zu diesem Zweck auf 140 °C erhitzt. Das Kondensat wird mit GC analysiert. Der Rückstand wird zur Entfernung von Restwasser und niedrigsiedender Nebenprodukte bei einem Vakuum von 40 mbar auf 170 °C erhitzt. Nach Abklingen der Schaumbildung wird die Lösung durch ein Faltenfilter filtriert, wobei das Produkt, bestehend aus Mono - und Diisobornylether, als niedrigviskoses Öl anfällt. Durch anschließende Destillation können Mono- und Diether getrennt werden.

Tabelle 1
Synthese vor
1 Terpen

Alkohol	Produkt	Äquivalente	Katalysator	Sdp	ξĐ	Molare
		Camphen	(Äquivalente)	°C (Druck)		Masse**
						(M+H)
Ethylenglykol	Ethylenglykoldiisobornylether	3 *	AICI3	168 - 169	72 - 75	ı
	Vergleichsbeispiel 1		(0.037)	(1,3 mbar)	റ്	
Diethylenglykol	Diethylenglykolisobornylether	4	BF3-2CH3CO2H	n.d.	<-30 °C	243
	Beispiel 1		(0.037)			
Diethylenglykol	Diethylenglykoldiisobornylether	4	BF3-2CH3CO2H	n.d.	<-30 °C	379
	Beispiel 1a		(0.037)			
Triethylenglykol	Triethylenglykolisobornylether	4	BF3-2CH3CO2H	148-152	<-30 °C	287
	Beispiel 2		(0.037)	(0.4 torr)		
Triethylenglykol	Triethylenglykoldiisobornylether	4	BF3-2CH3CO2H	184	<-30 °C	423
	Beispiel 2a		(0.037)	(0.1 torr)		
1,2-Dipropylenglykol	1,2-Dipropylenglykolisobornylether	4	BF3-2CH3CO2H	n.d.	^-30	271
	Beispiel 3		(0.037)		റ്	
1,2-Dipropylenglykol	1,2-Dipropylenglykoldiisobornylether	4	BF3-2CH3CO2H	177	- 30	407
	Beispiel 3a		(0.037)	(0.4 bar)	റ്	ļ
1,2-Tripropylenglykol	1,2-Tripropylenglykolisobornylether	4	BF3-2CH3CO2H	147	^-30	329
	Beispiel 4		(0.037)	(0.4 torr)	റ്	
1,2-Tripropylenglykol	1,2-Tripropylenglykoldiisobornylether	4	BF3-2CH3CO2H	193	<- 30	465
	Beispiel 4a		(0.037)	(0.4 torr)	ငိ	

EP 0 943 599 A1

	* Toluol als Lösungsmittel
5	** Massenspektrum DCI (Desorption Chemical Ionisation)
	n.d. nicht bestimmt, da Fraktion durch Nebenprodukte verunreinigt war
10	Tabelle 2: Reibzahlen von Modellsubstanzen variabler Kettenlänge
15	Die Reibungsmessungen wurden an einem Zweischeibenprüfstand durchgeführt, wie in der auf Seite 2 zitierten Literaturstelle beschrieben. Es wurden Mittelwerte der
	Reibungszahlen gegenübergestellt für folgende Grenzen der Betriebsparameter.
20	Mittlere Hertsch Pressung p _m = 5001260 N/mm ²
	Umfangsgeschwindigkeit v = 0,428,4 m/s Schlupf s kleiner 6%
	Temperatur T = 50°C
25	Rauheit der Reibkörperoberflächen entsprechend der von üblichen
	Reibradgetriebebauarten
30	
35	
40	
45	
50	

	Modellsubstanz	Mittlere Reibungszah
A 1	\bigcirc	0,086
A 2	\bigcirc	0,076
A 3		0,075
B 1		0,08
B2		0,078
C 1	H_O_O_H	0,017
C 2	H_O^O_O^H	0,016
C 3	H_O^O^O^O_H	0,015
Vergleichs- beispiel 1	Ethylenglykoldiisobornylether	0,094
Bsp. 1a	Diethylenglykoldiisobornylether	0,090
Bsp. 2a	Triethylenglykoldiisobornylether	0,068
Bsp. 3a	Dipropylenglykoldiisobornylether	0,099
Bsp. 4a	Tripropylenglykoldiisobornylether	0,086

Patentansprüche

1. Terpenether der allgemeinen Formel (I)

5

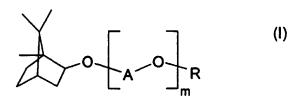
10

20

25

30

35



15 worin

m eine Zahl von 2 bis 5 darstellt,

A eine verzweigte oder unverzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 5 C-Atomen ist,

R Wasserstoff,

 C_1 - C_4 -Alkyl, das gegebenenfalls durch C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_7 - C_{12} -Bicycloalkyl oder durch C_8 - C_{11} -Tricycloalkyl substituiert ist, wobei der Cycloalkylrest oder der Tricycloalkylrest einen Substituenten - CH_2 -O- R^1 tragen kann, oder wobei der Cycloalkylrest durch einen Rest -O- R^1 substituiert sein kann,

C5-C12-Cycloalkyl, welches durch einen Rest -O-R1 substituiert sein kann,

C7-C12- Bicycloalkyl, oder

C₈-C₁₂-Tricycloalkyl bedeutet,

wobei

R1 für Wasserstoff,

C₁-C₁₈-Alkyl,

C5-C12-Cycloalkyl,

C7-C12-Bicycloalkyl, oder für

cycloalkyl-, bicycloalkyl- oder tricycloalkylsubstituiertes C1-C6-Alkyl steht.

2. Terpenether nach Anspruch 1,

worin

m 2 oder 3

R Wasserstoff, C₃-C₅-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₂-Bicycloalkyl oder C₈-C₁₂-Tricycloalkyl bedeutet.

3. Terpenether nach Anspruch 1,

40 worin

m 2 oder 3,

R Wasserstoff oder C₇-C₁₂-Bicycloalkyl bedeutet.

 Verfahren zur Herstellung von Terpenethern nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Camphen mit Alkoholen der allgemeinen Formel (II)

 $H = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ A & 0 \end{pmatrix}_{m} R$

*5*5

50

unter Einsatz von sauren Katalysatoren umgesetzt wird, wobei m, A und R die oben definierten Bedeutungen haben.

EP 0 943 599 A1



5

20

25

30

35

40

45

50

55

- 5. Verwendung der Terpenether nach den Ansprüchen 1 bis 3 als Traktionsflüssigkeit in Traktionsgetrieben.
- 6. Verwendung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine der beanspruchten Verbindungen oder eine Mischung von zwei oder mehreren der beanspruchten Verbindungen einsetzt.
- Verwendung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die beanspruchten Verbindungen im Gemisch mit anderen Traktionsfluiden einsetzt.
- 8. Verwendung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die beanspruchten Verbindungen in einer Konzentration von mindestens 5 Gew. %, insbesondere 20 bis 95 Gew.%, einsetzt.
 - Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Traktionsfluide übliche Additive enthalten.
- 15 10. Verwendung der Terpenether nach den Ansprüchen 1 bis 3 als Duftstoff in Kosmetika und K\u00f6rperpflegemitteln.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 99 10 4820

	EINSCHLÄGIGE	DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgeblich		rforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	S. KUCHARSKI: "Ter Synthesis of terpen polyethylene glycol ROCZNIKI CHEMII, Bd. 45, Nr. 3, 1971 XP002105709 * Page 481, Table 1	e ethers of s" , Seiten 479-484	,	-3	C07C43/196 C10M105/18 A61K7/46
X	CHEMICAL ABSTRACTS, 5. Mai 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 113479 M. YOSHIHARU: "Sur terpenyl group. VI. surface activities monoterpenyl ethers hydrocarbons and po Seite 97; Spalte 1; XP002105710 * Zusammenfassung *	z, factants contair Synthesis and t of polyethylene from various te lyethylene glyco	ing heir glycol erpene	-4	,
	& YUKAGAKU, Bd. 23, Nr. 12, 197	4, Seiten 804-80 acts Ninth Colle stances , AMERICAN CHEM	ective	·	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) CO7C C10M C11B A61K
X A	US 5 366 959 A (R. 22. November 1994 * Spalte 6, Zeile 5 Ansprüche; Beispiel	51 - Spalte 7, Ze		-3 0	
D,A	EP 0 082 967 A (OPT 6. Juli 1983 * Beispiele *	 IMOL-ÖLWERKE) 	5		
Der vo	rdiegende Recherchenbericht wu				
	Recherchenort	Abachlußdatum der			Prùfer
	DEN HAAG	14. Juni	1999	Wri	ght, M
X : von Y : von and A : tech O : nich	ATEGORIE DER GENANNTEN DOK besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kate nogleischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung schenitteratur	tet ne D: in print einer D: in gorie L: au &: M	teres Patentdokun ich dem Anmelded der Anmeldung a is anderen Gründe	nent, das jedo latum veröffer ngeführtes Do in angeführte	ntlicht worden ist okument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 99 10 4820

	EINSCHLÄGIGE	DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgebliche	ents mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.6)
A	US 4 922 047 A (C. * Spalte 2, Zeile 5 Ansprüche *	S. H. CHEN) 1. Mai 199 9 - Spalte 3, Zeile 60	5	
D,A		CHST) 14. Februar 1985 - Zeile 36; Ansprüche		
:				
:				`
				RECHERCHIERTE
:				SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Darve	diagondo Pocharchanhoricht www	rda für alla Patantanonrünba amtalit		
Dei 40	Recherchenart	de für alle Patentansprüche erstellt Abschußdatum der Recherche		Prüfer
			ة مدارا	
X : von Y : von and A : tech O : nich	DEN HAAG ATEGORIE DER GENANNTEN DOKI besonderer Bedeutung allein betracht besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kateg inologischer Hintergrund isschriftliche Offenbarung schenilteratur	et nach dem Ann mit einer D: in der Anmeldi porie L: aus anderen	tugrunde liegende l lokument, das jedo- neldedatum veröffer ung angeführtes Do ründen angeführtes	itlicht worden ist kurnent

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 99 10 4820

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-06-1999

	Recherchenberi hrtes Patentdok		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentamilie	Datum der Veröffentlichung
US	5366959	Α	22-11-1994	KEINE	
EP	82967	A	06-07-1983	DE 3151938 A AT 29901 T DE 3277377 A JP 1380822 C JP 58154799 A JP 61044918 B	07-07-198 15-10-198 29-10-198 28-05-198 14-09-198
US	4922047	Α	01-05-1990	KEINE	
DE	3327014	Α	14-02-1985	CA 1223891 A EP 0132839 A JP 60042344 A US 4590302 A	07-07-198 13-02-198 06-03-198 20-05-198

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82